#### .平4-73188 ⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

S)Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)3月9日

B 41 M G 11 B

7215-5D Α 8305-2H

5/26 B 41 M

Y

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

図発明の名称

コンパクトデイスクおよびコンパクトデイスクーROM対応の追記

型光デイスク

頭 平2-186856 到特

烕

願 平2(1990)7月13日

修 @発 明 者 B

次

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会

社内

明 坂 ⑫発 者

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会 希

社内

88 佐 個発 者

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会

東洋インキ製造株式会 の出願人

東京都中央区京橋2丁目3番13号

最終頁に続く

明细香

·一般式[1]

1. 発明の名称

コンパクトディスクおよびコンパクトディスクー ROM対応の追記型光ディスク

2. 特許請求の範囲

1. 透明基板/記錄膜/反射膜からなり、コンパ クトディスクフォーマット信号の記録を行う追記 型光ディスクにおいて、その記録頭が770~8 10 nmの波長範囲での反射率が20 %以上であ る化合物(a)、および吸収係数が770~81 0 n m の 放長 範囲 で 5 × 1 0 ° c m ~ 以上 で あ る 化合物(b)、であることを特益とするコンパク トディスクおよびコンパクトディスクーROM対 応の追記型光ディスク。

2、記録旗が下記一段式 [1]で示されるフタロ シアニン系色素から選ばれることを特徴とする請 求項1記載のコンパクトディスクおよびコンパク トディスクーROM対応の追記型光ディスク。

【式中、環A、~A、はそれぞれ独立にベンゼン 理、ナフタレン理、ピリジン理、ピラジン理また はキノキサリン環を表す。

Mは水素あるいは金属または金属酸化物を表す。 置換基X!~X!は、それぞれ独立に置換器を 有してもよいアルキル蓋、置換蓋を有してもよい アリール基、置換基を有してもよい復素環残基、 ハロゲン原子、ニトロ碁、シアノ基、スルホン酸

- CH: NHCOCH: NR'': - NHCOR''、 - N=NR'''、- N=CHR''を表す。

てもよく、屋換器を有してもよいアルキル器、置換器を有してもよいシクロアルキル器、または置換器を有してもよいアリール器を表す。 k、 l、m、nは、それぞれ独立に 0~6の整数であり、それぞれ置換器 X¹、 X²、 X³、 X³の個数を表す。

Zは、0~2の整数であり、置換差Yの個数を 表す。〕

- 3. 紀録膜が (a) および (b) を混合してなる 腹であることを特徴とする請求項 1 配載のコンパ クトディスクおよびコンパクトディスクーR O M 対応の追記型光ディスク。
- 4. 記録旗が (a) の薄膜および (b) の薄膜にて玻璃されていることを特徴とするコンパクトディスクもよびコンパクトディスクーROM対応の追記型光ディスク。

# 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、レーザー光による情報の記録、再生

Yは、置換 を有してもよいアルキル基、水素 原子、ハロゲン原子、水酸基、一〇R17、一SR17、

す。

Rいは、屋換器を有してもよいアルキル器、屋 換器を有してもよいアルール器、屋換器を有して もよいシクロアルキル器、あるいはポリエーテル 器を表す。

RII、RIIおよびRIIは、互にに同一であっても異なっていてもよく優換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリーロキシ基、ポリエーテル基、水酸基または水素原子を表す。

R\*1、R\*1は、互に同一であっても異なってい

を行う光ディスクに関する。

さらに詳しくはコンパクトディスク(CD)あるいはコンパクトディスク-ROM(CD-ROM)対応の追記型光ディスクに関する。

## (従来の技術)

実光レーザー光による情報記録媒体の中で、オーディオ等の音楽再生用としてCD、コンピータ用ROMとしてCD-ROMが広く普及している。

このようなCDおよびCD-ROMは、通常ポリカーボネート等の透明差板表面にCDフォーマット信号を有するピット列を射出成形時に形成し、その上からアルミニウムまたは全等を蒸着あるいはスパッタリングにより反射膜として設け、さらに保護層をコートして作成する。

このようにして作成した光ディスクの萎仮の裏面から再生レーザー光 (780 nm半導体レーザー光)を照射して、ピットの凹凸による反射率の変化から各信号を読取り、情報を再生するものでもよ

しかし、このようなCD、CD-ROMは再生

専用であり情報の記録ができないため、追記型光 ディスクあるいは書換え可能な光磁気ディスク等 のような編集機能がないという不都合さがあった。

一方、編集機能を有する追記型光ディスクあるいは光磁気ディスクとしては、Te等カルコケナイト系化合物、希土類金属化合物もしくはシアニン、ナフタロシアニン等の有機色素等を記録膜としたものが実用化されている。

しかしながら、これらの光ディスクは、蓋板面からの反射率が30~40%であり、現在のCDの国際規格であるレッドブックに記載されている 蓋板面からの反射率が70%以上には到速しておらず、現状のままCDあるいはCD-ROMの再生装置により信号の再生を行うことはできないという問題点がある。

このような問題点を解決するために、シアニン等の記録膜の上に金等の反射膜を設けて、基板面反射率で70%以上を確保して780mmでCDフォーマットあるいはCD-ROMフォーマット信号を記録し、CDまたはCD-ROMの再生装

り、770~810nmの液長範囲で安定した光学特性を実現し、この液長範囲で完全に記録再生が可能なレッドブックに準拠した光ディスクを投供するものである。

### (発明の構成)

## (課題を解決する手段)

上記のような770~810mmの放長範囲で 安定した光学特性を示し、記録再生が可能なCD またはCD-ROM対応の光ディスクは以下のよ うにして実現される。

まず第一の発明は透明器板/記錄膜/反射膜からなり、CDフォーマット信号の記録を行う追記型光ディスクにおいて、その記録膜が770~810mmの放長範囲での反射率が20%以上である化合物(a)、および吸収係数が770~810mmの放長範囲で5×10m~一以上である化合物(b)、であることを特徴とするCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスク。

次に第二の発明は上記光ディスクにおいて、記録版が下記一般式 [1] で示されるフタロシアニ

産で情報を読み出す光ディスクおよび方法が提案 されている。

このようなCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスクの記録膜材料としては、CDまたはCD-ROMドライブ装置のピックアップのレーザー波長に対して吸収と反射が微妙な割合でセンタに対えるが、レッドブックに規定されたピック~810nmと非常に広いため、この範囲でははアックのカーでは、反射率が700元をでは、770nmでは反射率が70%を下回っていたり、また810nmではレッドの規格を満足していないの規格を満足していないのが表している。

## (発明が解決しようとする課題)

本発明は、従来の追記機能、編集機能を有する CDあるいはCD-ROMの持つ欠点を解決し、 記録膜の構成を、吸収を得るのための成分と反射 率を得るための成分との複合により行うことによ

ン系色素から選ばれることを特页とするCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスク。 一般式[1]

【式中、現A」~A。はそれぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環またはキノキサリン環を表す。

Mは水素あるいは金属または金属酸化物を表す。

世換器 X¹ ~ X¹ は、それぞれ独立に置換器を有してもよいアルキル器、置換器を有してもよいアリール器、置換器を有してもよい復業環接器、ハロゲン原子、ニトロ器、シアノ器、スルホン酸器、-OR¹、-SR¹、-COOR¹、

- CH: NHCOCH: NR''、- NHCOR''、 - N= NR''、- N= CHR''を表す。

てもよいアルコキシ蓋、置換蓋を有してもよいア リーロキシ蓋、ポリエーテル基、水酸蓋または水 素原子を表す。

R<sup>11</sup>、R<sup>11</sup>は、互に同一であっても異なっていてもよく、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。 k、 1、m、nは、それぞれ独立に 0~6の整数であり、それぞれ置換蓋 X<sup>1</sup>、 X<sup>1</sup>、 X<sup>1</sup>、 X<sup>1</sup> の個数を表す。

Zは、 $0\sim2$ の整数であり、便換落字の個数を表す。]

次に第三の発明は上記光ディスクにおいて、記録飲が(a)および(b)の混合してなる額であることを特徴とするCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスク。

次に第四の発明は上記光ディスクにおいて、記 辞談が(a)の存譲および(b)の存譲にて積層 されていることを特徴とするCDおよびCD-R OM対応の追記製光ディスク。 いとRいとで、あるいはRいとRいとで、4~7 貝環を形成していてもよく、これらの4~7貝環 はさらに空気原子などのヘテロ原子を含む複素環 であってもよい。

Yは、置換益を有してもよいアルキル蓋、水素 原子、ハロゲン原子、水酸蓋、-OR''、-SR''、

T.

Rいは、産換器を有してもよいアルキル器、産 換器を有してもよいアルール器、健換器を有して もよいシクロアルキル器、あるいはポリエーテル 器を表す。

R・・・、R・・およびR・・は、互にに同一であって も異なっていてもよく置換器を有してもよいアル キル器、置換器を有してもよいシクロアルキル器、 置換器を有してもよいアリール器、置換器を有し

フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素または含型素フタロシアニン同様体、含窒素ナフタロシアニン同様体には置換器を有してもよいアルキル基、置換器を有してもよい方各族資素環残器、置換器を有してもよいアルコキシ器、置換器を有してもよいアルキルチオ器、置換器を有してもよいアリーロ

キシ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、 置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有して もよいアゾ基、置換基を有してもよいスルホン酸 アミド基、置換基を有してもよいカルボン酸アミ ド基等の有機置換基が導入されていてもよい。ま た中心元素としてはフタロシアニンとキレートを 形成する金属があげられる。

具体的にはH、Na、Li、Cu、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Pb、Si、Ge、Sn、Mg、Al、Ga、In、Ti=O、V=O等である。

また、A1、Ga、In、Si、GeまたはSnなどの場合には、軸方向置換蓋として置換蓋を有してもよいシロキシ基(例えば、トリメチルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、ジメチルtertープチルシロキシ基等)、置換蓋を有してもよいゲルモキシ基(例えばトリメチルゲルモキシ基、トリエトキシゲルモキシ基等)、あるいは置換蓋を有してもよいホスフィノキシ基(例えば、ジメチルホスフィノキシ基、ジフェニルホスフィノキシ

基等)、 置換基を有してもよいアルコキシ基、 置換基を有してもよいアリーロキシ基等の有機置換 基を導入することができる。

記録膜が 7 7 0 ~ 8 1 0 n m の 被 長範囲での 反射率が 2 0 %以上である化合物 (a)、の代表例としては、次に示す化合物 (A)~(E)をあげることができる。

(以下余白)

吸収係数が770~810nmの波長範囲で5× 10°cm<sup>-1</sup>以上である化合物(b)、の代表例 としては、次に示す化合物(F)~(J)をあげ ることができる。

(以下余白)

記録膜が770~810nmの波長範囲での反射率が20%以上である化合物(a)、および吸収係数が770~810nmの波長範囲で5×10°cm<sup>3</sup>以上である化合物(b)、との混合比率(化合物(b)/化合物(a))は0.01~0.5が好ましく、さらに好ましくは、0.05~0.2である。

また、化合物 (a) および化合物 (b) を領揮 する場合には、蒸仮に対する積層順序は特に限定 はなく、どちらが下漕でも上層でもよいが、蒸仮 との界面で記録が行われるような化合物系では、 器板に対し、化合物(b)、次いで化合物(a) の順序での機層が好ましく、誤厚比率は、上記混合して用いた場合と同様である。

20%

このような記録駅の成膜方法としては、ドライブロセス例えば、真空蒸着法、スパッタリング法によっても可能である。

また、ウェットプロセス、例えば、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法あるいは L B (ラングミュアープロジェット) 法によっても可能である。

記録膜材料が汎用の有級容剤例えば、アルコール系、ケトン系、セロソルブ系、ハロゲン化炭化水素系、フロン系、等の溶剤に可溶な場合は、生産性等からスピンコート法によって成膜する方法が望ましい。

また、積層膜の場合には、ドライブロセスで成 膜した方が膜間のにじみがなく均一な積層膜が形 成できる。

このように、いわゆる金布法で成蹊する場合に

は、必要に応じて高分子パインダーを加えてもよい。高分子パインダーとしては、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリニステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ニボキシ樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ニトロセルロース、フェノール樹脂などが挙げられる。

高分子パインダーを用いる場合、化合物 (a) および (b) に対する高分子パインダーの比率は 10重量%以下が好ましい。

また、本発明の記録膜の厚さには特に制限はなく、最適な膜厚も化合物系によって異なるが500~3000人が好ましく、1000~2500 ・人が最適膜厚範囲である。

反射製素材としては、金、銀、鐶、白金、アルミニウム、コパルト、スズ、等の金属、MgO、2nO、SnO、等の金属酸化物、SiN。、AlN、TiN、等の窒化物等が挙げられるが、 絶対反射率が高く安定性に優れている点から金が 最適である。

また、場合によっては、有機系の高反射膜を使

用することもできる。

このような反射膜の成膜方法としては、ドライブロセス、例えば真空蒸着法、スパッタリング法 が最も好ましいが、これに限られるものではない。

さらに、反射膜の上に化学的劣化(例えば、酸化、吸水等)および物理的劣化(例えば傷、けずれ等)を防ぐ目的で膜を保護するためのオーバーコート層を設けてもよい。

オーバーコート層としては、無外線硬化型樹脂による方法が一般的であるが、これに限られるものではない。

ディスク形態は、情報の記録後CDあるいはCD-ROMとして機能する必要があるため、CDあるいはCD-ROMの規格(レッドブック)およびR-CDの規格(オレンジブック)に準拠していることが好ましい。

また、本発明に用いられるディスク基板としては、信号の春込や読み出しを行うための光の透過 率が、好ましくは85%以上であり、かつ光学異 方性の小さいものが望ましい。 例えば、ガラス、またはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステが樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂(ポリー 4 ーメチルペンテン等)、ポリエーテル樹脂などの熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂からなる基板が挙げられる。これらの中で、成形のしやすさ、実内内臓が呼ばれる。これらの中で、成形のしやすさ、実内のはあらのが好ましく、さらに光学特性や機械特によるのが好ました。

また、案内溝などの付与は熱可塑性樹脂を成形 (射出成形、圧縮成形)する際にスタンパーなど を用いて付与するか、またはフォトポリマー樹脂 を用いるいわゆる2P法による方法が好ましい。 (実施例)

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限られるものではない。

#### 实施例1

戻さ800 Å、ビッチ1.6μmのらせん状実内 溝を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径 15mmのポリカーボネート樹脂基板上に、化合物 (A) および化合物 (F) で示されるフタロシ アニン化合物の20:1の混合物を、エトキシエ タノールにて20重量%溶液にし、スピンコータ ーを用いて膜厚1200人に成膜した。

次に、このようにして得た途布膜の上に金を膜 厚800人で真空蒸着により成膜した。さらに、 この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて 光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第1回に示すように770~810nmの放長範囲で、対A1の反射率で85%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、放長780 nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3 m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

の波長範囲で対 A 1 の反射率で 8 2 %以上あり C D の規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、放長780nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット借号を記録したところ記録が可能であった。

記録されたピット列は、長さ $0.9 \sim 3.3 \mu m$ 、 間隔 $0.9 \sim 3.3 \mu m$ であった。

次に、この信号を市販のCDプレーヤーにより、 線速1.3 m/sec、再生出力0.5 mWで再生を行ったところ得られた信号は良好であり、CDプレ ーヤーに十分かかるレベルであった。

#### 实施例3

深さ800人、ピッチ1.6μmのらせん状案内 濡を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径 15mmのポリカーボネート樹脂基板上に化合物 (C)で示されるフタロシアニン化合物と化合物 (H)で示されるナフタロシアニン化合物の1 0:1混合物をエトキシエタノールにて20重量 %溶液にし、スピンコーターを用いて膜厚130 ・記録されたピット列は、長さ0.9~3.3 μm、 間隔0.9~3.3 μmであった。

次に、この信号を市坂のCDプレーヤーにより、 線速1.3 m/sec、再生出力0.5 mWで再生を行ったところ得られた信号は良好であり、CDプレ ーヤーに十分かかるレベルであった。

#### 实施例 2

深さ800Å、ピッチ1.6μmのらせん状案内 薄を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径 15mmのポリカーボネート樹脂基板上に、化合物(B) および化合物(G) で示されるフタロシ アニン化合物の10:1混合物を、エトキシエタ ノールにて20重量%溶液にし、スピンコーター を用いて膜厚1100人に成膜した。

次に、このようにして得た塗布膜の上に金を膜 厚800人で真空蒸着により成譲した。さらに、 この上に無外線硬化型樹脂により保護層を設けて 光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第2回に示すように770~810nm

## 0人に成膜した。

次に、このようにして得た途市膜の上に金を展 厚800人で真空蒸着により成膜した。さらに、 この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて 光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第3図に示すように770~810 nmの放長範囲で対A1の反射率で85%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、被長780 nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3 m/secで9mWの記録パワーでEMF - CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

記録されたピット列は、長さ $0.9 \sim 3.3 \, \mu$ m、 間隔 $0.9 \sim 3.3 \, \mu$ mであった。

次に、この信号を市坂 C D ブレーヤーにより、 線速 1.3 m  $\angle$  s e c 、再生出力 0.5 m W で再生を 行ったところ、得られた信号は良好であり、C D ブレーヤーに十分かかるレベルであった。

## 宴旅例 4

深さ800人、ピッチ1.6μmのらせん状案内 深を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径 15mmのポリカーポネート樹脂基板上に化合物 (D)で示されるフタロシアニン化合物と化合物 (I)で示されるナフタロシアニン化合物の1 0:2混合物をエトキシエタノールにて20重量 粉溶液にし、スピンコーターを用いて誤厚120 0人に成膜した。

Žu.

次に、このようにして得た途布膜の上に金を膜 厚800人で真空蒸着により成膜した。さらに、 この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて 光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第4回に示すように770~810nmの放長範囲で対A1の反射率で78%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、波長780 nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3 m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第5回に示すように770~810nmの放長範囲で対A1の反射率で85%以上ありCDの規格を十分演足している。

また、この光ディスクを用い、液長780nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット借号を記録したところ記録が可能であった。

**尼録されたピット列は、長さ0.9~3.3 μm、** 間隔 0.9~3.3 μmであった。

次に、この信号を市販CDブレーヤーにより、 練速1.3 m/sec、再生出力0.5 mWで再生を行ったところ持られた信号は良好であり、CDブレ ーヤーに十分かかるレベルであった。

### (発明の効果)

本発明の構成により光ディスクを作成することにより、追記機能編集機能を有するCDあるいはCD-ROM対応の追記型光ディスクを提供することができる。

さらに、その記録膜が770~810ヵmの弦

記録されたピット列は、長さ0.9~3.3 $\mu$ m、関係0.9~3.3 $\mu$ mであった。

次に、この信号を市版CDプレーヤーにより、 線速 1.3 m/sec、再生出力 0.5 m Wで再生を 行ったところ得られた信号は良好であり、市販の CDプレーヤーに十分かかるレベルであった。 事務例 5

深さ800人、ピッチ1.6μmのらせん伏案内 溝を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径 15mmのポリカーボネート樹脂基板上に化合物 (J)に示されるナフタロシアニン化合物をシクロヘキセン1.0重量%溶液によりスピンコーター を用いて150人に成績した。次いで、化合物 (E)で示されるフタロシアニン化合物をエトキシエタノール20重量%溶液によりスピンコーター デを用いて類厚900人に成績した。

次に、このようにして得た積層膜の上に金を膜 厚800人で真空蒸着により成膜した。さらに、 この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて 光ディスクを作成した。

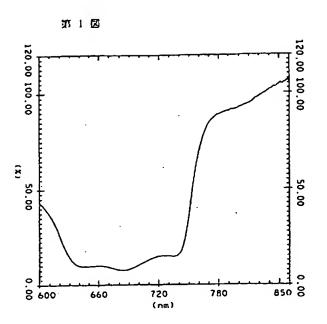
長範囲での反射率が20%以上である化合物、および吸収係数が770~810nmの波長範囲で5×10°cm<sup>-1</sup>以上である化合物を用いることにより、770~810nmの波長範囲で安定した光学特性が得られ、レッドブック、オレンジブックの規格に完全に単拠した光ディスクが得られる。

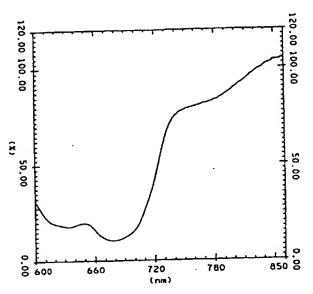
# 4. 図面の簡単な説明

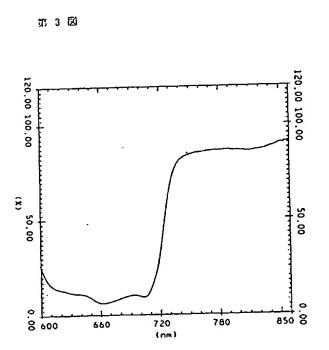
第1図~第5図は、アルミニウムを対照とした、 分光反射曲線図である。

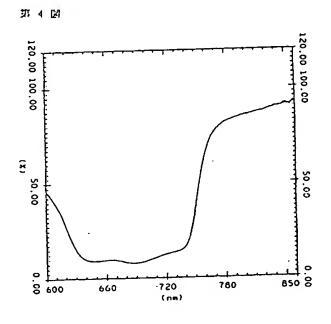
#### 特許出頭人

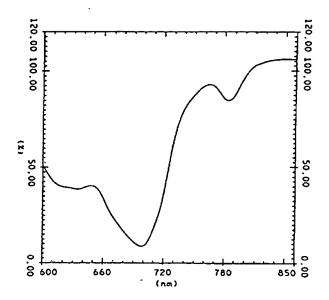
東洋インキ製造株式会社











第1頁の続き 四発 明 者 安 藤 宗 徳 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会 社内